

BEST AVAILABLE COPY

PRODUCTION OF MONOLITHIC CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS, MONOLITHIC CATALYST AND REMOVING METHOD OF NITROGEN OXIDE IN EXHAUST GAS

Patent number: JP8001007
Publication date: 1996-01-09
Inventor: KIKUCHI TAKAHIRO; KUMAGAI MIKIRO
Applicant: SANGYO SOZO KENKYUSHO
Classification:
- international: B01D53/94; B01J23/75; B01J29/072; B01D53/94;
B01J23/75; B01J29/00; (IPC1-7): B01J29/072;
B01D53/94; B01J23/75
- european:
Application number: JP19940160639 19940620
Priority number(s): JP19940160639 19940620

Report a data error here

Abstract of JP8001007

PURPOSE: To provide a production method of a new monolithic catalyst for purification of exhaust gas by which a carrying layer of fine particles having catalytic activity such as zeolite can be formed to uniform and proper thickness on the surface of a monolithic carrier, and moreover, strong adhesion is obtd. between the carrier and the carrying layer. **CONSTITUTION:** This monolithic catalyst is obtd. by forming a carrying layer containing metal oxide and fine particles having catalytic activity such as zeolite on a monolithic carrier, and further, depositing catalyst metal on the carrying layer. In this production process, the carrying layer is formed by producing the metal oxide by hydrolysis of the source compd. of the metal oxide in the presence of fine particles having catalytic activity such as zeolite.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-1007

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 29/072

Z A B A

B 0 1 D 53/94

B 0 1 J 23/75

B 0 1 D 53/ 36

1 0 3 B

B 0 1 J 23/ 74

3 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平6-160639

(22) 出願日

平成6年(1994)6月20日

(71) 出願人 000173647

財団法人産業創造研究所

東京都文京区湯島1丁目6番8号

(72) 発明者 菊池 孝浩

千葉県柏市高田1201 財団法人 産業創造
研究所 柏研究所内

(72) 発明者 熊谷 幹郎

千葉県柏市高田1201 財団法人 産業創造
研究所 柏研究所内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法およびモノリス触媒、ならびに排ガス中の窒素酸化物の除去方法

(57) 【要約】

【目的】 モノリス型の担体表面に均一で適度な厚みを有するゼオライト等の触媒活性をもつ微粒子の担持層を形成することができ、かつ担体と担持層との付着を強固にすることができる、新規な排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法を提供する。

【構成】 モノリス型の担体表面に金属酸化物とゼオライト等の触媒活性をもつ微粒子とを含有する担持層を形成し、さらに担持層に触媒金属を担持したモノリス触媒を得る際、ゼオライト等の触媒活性をもつ微粒子の存在下に、金属酸化物の原料化合物を加水分解して金属酸化物を生成させて担持層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モノリス型の担体表面に担持層を形成し、この担持層に触媒金属を担持させる排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法において、

前記担持層が金属酸化物および触媒活性をもつ微粒子を含有し、

前記担持層を、前記微粒子存在下に、前記金属酸化物の原料化合物を加水分解して金属酸化物を生成させて形成する排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

【請求項 2】 前記触媒金属を、予め前記微粒子に担持させておく方法、前記加水分解に際し共存させる方法、および前記加水分解後に担持させる方法のなかの少なくとも 1 つの方法により担持させる請求項 1 の排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

【請求項 3】 前記加水分解を、尿素を用いて加熱するか、または加熱することにより行う請求項 1 または 2 の排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

【請求項 4】 前記担持層における金属酸化物に対する前記微粒子の重量比、前記微粒子／金属酸化物が 5 以下となるようにする請求項 1～3 のいずれかの排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

【請求項 5】 前記微粒子がゼオライトである請求項 1～4 のいずれかの排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかの排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法によって得られた排ガス浄化用モノリス触媒。

【請求項 7】 請求項 6 の排ガス浄化用モノリス触媒を用い、燃料の燃焼により生じる酸素過剰な排ガスを、有機化合物の存在下で、前記触媒と接触させ、前記排ガス中の窒素酸化物を除去する排ガス中の窒素酸化物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法およびモノリス触媒に関し、さらにはこの触媒を用いた燃焼排ガス中の窒素酸化物の除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の排ガス中の窒素酸化物の除去方法として、ガソリンエンジンの排ガスに対しては、空気／燃料比の調節により酸素濃度を制御し、三元触媒を用いる方法が汎用されている（船曳、山田「自動車触媒」実用触媒の学理的基礎研究会 要旨集、触媒学会 P15～20、1989）。しかしながら、上記方法では、酸素過剰雰囲気下では無効であり、空燃比がリーン側となる酸素過剰雰囲気下、あるいはディーゼル自動車排ガス下では使用できない。

【0003】 このような事情から、過剰な酸素を含む排ガスを、金属を担持してもよい水素化改質ゼオライト触

2

媒や、金属を担持してもよい γ -アルミナまたはシリカ・アルミナ触媒と、有機化合物の共存下で接触させる窒素酸化物の除去方法などが提案されている（特開平 2-149317 号、同 3-181321 号、同 4-156922 号等）。

【0004】 ところで、触媒の実用化に際し、高空間速度、低圧力損失などの条件を満たし効率的利用を図るために、触媒のモノリス化が必要となる。モノリス化は、一般に、モノリス型の担体に触媒を担持させることによって行われており、触媒の担持にはウォッシュコート法が採用されている。すなわち、担持物のスラリー中にモノリス型の担体を浸漬して担持物を担体に付着させ、担体上に担持層を形成する方法である。

【0005】 一般に、ウォッシュコート法で、特に、酸素過剰な排ガスに有効なゼオライトなどを担持させる場合、担持層が剥離しやすかったり、均一で触媒層としての機能を十分果すような厚みの担持層の形成が困難になりやすかったりする。また、担体の孔が閉塞しやすく、ガスの拡散が不十分となりやすい。

【0006】 これらの点を改善するものとして、例えば特開平 4-224109 号には、ゼオライトを含有するスラリーの粘度を調整し、耐剥離性の高い均一な厚い担持層を形成する方法が開示されている。また、特開平 1-135542 号には、ゼオライトを担持層に用い、三種の孔径の異なる細孔を形成し、ガスの拡散を十分に行えるようにしたものが開示されている。

【0007】 ウォッシュコート法では、上記のように、種々の改善が試みられているにもかかわらず、特にゼオライトを担持させる場合、担体との親和性が小さいため担体表面に均一に担持させるのに限界があり、気相反応中に担体から剥離しやすいという欠点も十分には解消されていない。また、均一な担持層の形成が困難であることから、担持層形成に際し、担体の孔の閉塞も生じやすく、これにより触媒機能を十分発現できないという問題もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、第一に、モノリス型の担体表面に均一で適度な厚みを有するゼオライト等の触媒活性をもつ微粒子の担持層を形成することができ、かつ担体と担持層との付着を強固にすることができるとともに、担体の孔の閉塞を防止することができる、新規な排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法を提供することにある。

【0009】 第二に、上記製造方法により、耐久性および触媒機能に優れた排ガス浄化用モノリス触媒を提供することにある。

【0010】 第三に、上記触媒を用いて、酸素過剰雰囲気下においても窒素酸化物を有効に除去できる排ガス中の窒素酸化物の除去方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(7)の本発明により達成される。

(1) モノリス型の担体表面に担持層を形成し、この担持層に触媒金属を担持させる排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法において、前記担持層が金属酸化物および触媒活性をもつ微粒子を含有し、前記担持層を、前記微粒子存在下に、前記金属酸化物の原料化合物を加水分解して金属酸化物を生成させて形成する排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

(2) 前記触媒金属を、予め前記微粒子に担持させておく方法、前記加水分解に際し共存させる方法、および前記加水分解後に担持させる方法のなかの少なくとも1つの方法により担持させる上記(1)の排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

(3) 前記加水分解を、尿素を用いて加熱するか、または加熱することにより行う上記(1)または(2)の排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

(4) 前記担持層における金属酸化物に対する前記微粒子の重量比、前記微粒子/金属酸化物が5以下となるようにする上記(1)～(3)のいずれかの排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

(5) 前記微粒子がゼオライトである上記(1)～(4)のいずれかの排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかの排ガス浄化用モノリス触媒の製造方法によって得られた排ガス浄化用モノリス触媒。

(7) 上記(6)の排ガス浄化用モノリス触媒を用い、燃料の燃焼により生じる酸素過剰な排ガスを、有機化合物の存在下で、前記触媒と接触させ、前記排ガス中の窒素酸化物を除去する排ガス中の窒素酸化物の除去方法。

【0012】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0013】本発明の排ガス浄化用モノリス触媒は、モノリス型の担体表面に金属酸化物およびゼオライト等の触媒活性をもつ微粒子を含有する担持層を形成し、この担持層に触媒金属を担持させたものである。

【0014】この場合の担持層は、ゼオライト等の触媒活性をもつ微粒子の存在下に金属酸化物の原料化合物を加水分解して金属酸化物を生成させて形成したものである。

【0015】このように加水分解による方法を用いることにより、従来の、ゼオライトや金属酸化物を含有するスラリー中に担体を浸漬してウォッシュコートにより担持層を形成する場合に比べ、担持層の担体に対する付着が強固になり、かつスラリー濃度を低くして均一で適度な厚みを有する担持層の形成が可能になる。また、担体の孔の閉塞を防止することができる。本発明でこのような効果が得られるのは、ウォッシュコート法ではスラリ

一中に金属酸化物を含有させているので、担持層内で金属酸化物粒子として存在していると考えられるのに対し、本発明では加水分解反応という化学反応を経るため連続層に近い形で金属酸化物が存在しているためと考えられる。

【0016】従って、このようにして得られた触媒は、触媒としての機能が十分であり、耐久性に優れる。このような触媒は、酸素過剰な排ガス中の窒素酸化物を除去する際の脱硝触媒として用いることが好ましい。

【0017】本発明において、担持層の形成は、触媒活性をもつ微粒子として、例えばゼオライトの存在下に、金属酸化物の原料化合物（以下、「原料化合物」ともいう。）を加水分解することにより行う。本発明では、触媒活性をもつ微粒子としてゼオライトを用いることが好ましいので、以下ゼオライトを中心に説明する。

【0018】具体的には、まず、原料化合物とゼオライトとを含有させた水スラリーを調製する。このとき、原料化合物は水スラリー中で水溶液状態となっており、このなかにゼオライトが分散された状態となっている。この水スラリーの調製に際し、原料化合物、ゼオライトの添加順序に特に制限はなく、水にこれらのものを同時に添加することも、原料化合物の水溶液を調製してからゼオライトを添加することもできる。

【0019】水スラリー中における原料化合物の含有量は10～500g/l、さらには10～300g/lとすることが好ましい。

【0020】ゼオライトの含有量は1～150g/l、さらには30～80g/lとすることが好ましい。

【0021】なお、原料化合物、ゼオライトの各々において、2種以上を用いるときは上記量を合計量とする。上記の含有量は、加水分解後における加水分解生成物とゼオライトとの合計量に換算して50～75g/lとなるように設定したものである。

【0022】水スラリーの組成を上記のようにすることによって、形成される担持層の性状を向上させることができ、本発明の効果が向上する。

【0023】次に、上記の水スラリー中にモノリス型の担体を浸漬し、原料化合物の加水分解を行う。加水分解は、尿素を用いて加熱するか、あるいは加熱することによって行うことが好ましい。

【0024】尿素を用いる方法では、水スラリー中に尿素を添加し、加熱により尿素を分解し、アンモニアを発生させ、中和加水分解を行う。このときの尿素の添加量は、用いる原料化合物によっても異なるが、好ましくは原料化合物に対して2倍当量～20倍当量とすればよい。尿素分解は、尿素を添加した水スラリーを加熱することによって行えばよく、加熱は水スラリーの温度が90～100℃程度となるように行えばよい。

【0025】また、熱によってのみ加水分解が進行する原料化合物では、水スラリーを加熱すればよく、水スラ

リーの温度が60～100℃程度となるように加熱すればよい。

【0026】上記の加水分解反応は、3～18時間程度で終了することから、水スラリーを上記温度に上記時間保持すればよい。また、この反応中においては攪拌することが好ましい。これにより、加水分解反応が均一に進行する。

【0027】その後、ゼオライトと金属酸化物とを含有する担持層が形成された担体を、水スラリー中から引き上げ、100～200℃の温度で3～20時間乾燥する。

【0028】担持層に担持させる触媒金属（「活性金属」ともいう。）の担持は、i) 予めゼオライトに触媒金属を担持させておく方法によっても、ii) 水スラリー中に触媒金属を含有させて、加水分解と同時に触媒金属を担持させる方法によっても、あるいは iii) 加水分解後、触媒金属を担持させる方法によってもよく、さらにはこれらの方法を併用することもできる。

【0029】まず、上記の3つの方法のなかの1つの方法を個別に適用する場合について述べる。

【0030】i) 予めゼオライトに触媒金属を担持させておく方法

公知の方法でゼオライトをH型とした後、触媒金属を担持させる。H型のゼオライトを得る方法には、例えば、特開平2-149317号、特開平3-181321号公報等に記載されているように、鉍酸でくり返し洗って処理する直接法と、ゼオライト中の陽イオンを NH_4^+ 含有水で処理することにより NH_4^+ で置換した後、加熱焼成してアンモニアガスを除去することにより水素化する間接法とがあり、いずれの方法を用いてもよいが、本発明では、通常、直接法による。鉍酸としては1～18規定程度の塩酸等を用い、20～100℃で0.5～100時間程度処理すればよい。

【0031】触媒金属を担持する方法としては、上記公報等に記載されているように、上記のH型のゼオライトを触媒金属の化合物の水溶液に投入して攪拌する方法が通常用いられる。触媒金属の化合物の水溶液の濃度は0.01～10M程度とし、処理時間は0.5～5時間程度、処理温度は20～100℃程度とする。また、このような処理における水溶液とゼオライトとの比（液固比）は、体積比で、水溶液／ゼオライトが1～10となるようにすればよい。このような処理の後、濾過し、100～200℃で3～20時間程度乾燥する。このようにして、触媒金属が担持したゼオライトが得られる。

【0032】また、場合によっては、触媒金属の担持法として、上記公報等に記載されるように、触媒金属の化合物の水溶液と接触後 NH_4^+ 含有水と接触させ、その後加熱脱アンモニアする方法や NH_4^+ 置換後直ちに触媒金属の化合物の水溶液と接触させる方法を用いることができる。

【0033】ii) 加水分解と同時に触媒金属を担持させる方法

前記水スラリー中に触媒金属の化合物を含有させればよい。水スラリー調製の際、例えば、金属酸化物の原料化合物と同時に添加して水溶液とするなどすればよく、触媒金属の化合物の添加順序には特に制限はない。水スラリーにおける触媒金属の化合物の添加量は、金属酸化物の原料化合物に対する金属原子の原子比で1/10以下、通常1/10～1/1000とすればよい。

【0034】iii) 加水分解後に触媒金属を担持させる方法

触媒金属の化合物の水溶液に、前記のように担持層を形成した担体を添加するなどして接触させる。担体を添加した後は攪拌することが好ましい。添加するものは、担持層を形成して前記のように乾燥した後のものであっても、乾燥前のものであってもよいが、通常乾燥後のものとする。上記水溶液における触媒金属の化合物の濃度は0.1～10M程度とし、20～100℃の温度で0.5～20時間程度処理すればよい。

【0035】次に、i)～iii)の方法を併用する場合について述べる。

【0036】iv) 上記i)とii)との併用

担持させる触媒金属の全量の10～90wt%程度を上記i)の方法により担持させ、残部を上記ii)の方法により担持させる。具体的には、上記i)、ii)の方法に準じ、用いる水溶液や水スラリー中の触媒金属の化合物の量等を調整するなどして行えばよい。

【0037】v) 上記ii)とiii)との併用

担持させる触媒金属の全量の10～90wt%程度を上記ii)の方法により担持させ、残部を上記iii)の方法により担持させる。具体的には、上記ii)、iii)の方法に準じ、用いる水スラリーや水溶液中の触媒金属の化合物の量等を調整するなどして行えばよい。

【0038】vi) 上記i)とiii)との併用

担持させる触媒金属の全量の10～90wt%程度を上記i)の方法により担持させ、残部を上記iii)の方法により担持させる。具体的には、上記i)、iii)の方法に準じ、用いる水溶液中の触媒金属の化合物の量等を調整するなどして行えばよい。

【0039】vii) 上記i)とii)とiii)との併用

担持させる触媒金属の全量の10～90wt%程度を上記i)の方法により担持させ、10～90wt%程度を上記ii)の方法により担持させ、残部を上記iii)の方法により担持させる。具体的には、上記i)、ii)、iii)の方法に準じ、用いる水溶液や水スラリー中の触媒金属の化合物の量等を調整するなどして行えばよい。

【0040】触媒金属の担持は上記のいずれによってもよいが、2つの方法を併用する方が好ましく、特にiv)のような併用が好ましい。

【0041】なお、触媒金属を2種以上用いるときは、

合計量を上記範囲とすればよい。

【0042】以上のように、担持層を形成し、触媒金属を担持させた後、必要に応じ焼成する。焼成するときは、空気等の酸化性雰囲気あるいは窒素ガスやAr等の希ガスなどの不活性雰囲気、300～600℃の温度で、常圧下、1～5時間程度行う。

【0043】本発明におけるモノリス触媒とは、反応管と触媒固定床を一体化したモノリス型の担体に担持された触媒をいい、ハニカム触媒が一般的である。このものは圧損失を小さくでき、大きな空間速度とできて有利である。

【0044】本発明に用いるモノリス型の担体は、平行に貫通した多数の小孔を有する構造であり、排ガスの流れ方向に伸びる多数の小孔を有する、いわゆるハニカム構造が一般に用いられている。また、三次元網目構造の一体成形構造であってもよい。担体の形状は、適用する排気系の設置場所に応じて選択すればよく、通常円柱状、四角柱状等とすればよい。大きさも、目的・用途に応じて選択すればよい。

【0045】孔の形は、六角形、四角形、三角形、円形など種々のものであってよく、孔の大きさは、1個当りの面積にして0.01～1cm²程度のものとすればよい。孔数は担体1cm²当り15～125個程度(1in²当りに換算して100～800個程度)である。

【0046】担体の材質としては、特に制限はないが、コーゼライト、シリカ、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド、ムライト、ジルコン、アルミナ、アルミニウムチタネートのセラミックスなどが挙げられる。また、各種金属からなるメタルハニカムと称されるものであってもよい。

【0047】本発明におけるゼオライトは、沸石とも称されるものであり、 $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (M=Na、K、Ca、Ba、nは価数、x=2～10、y=2～7)の一般式で表わされ、(Al、Si)O₄四面体が頂点を共有してつくる三次元網目構造中の空孔にアルカリ・アルカリ土類金属、水分子の入った構造を有する。

【0048】本発明において用いるゼオライトには特に制限はなく、モルデナイト、クリノプチロライトなどの天然ゼオライトであっても、Y型、L型、オフレイト・エリオナイト混晶型、モルデナイト型、フェリエライト型、ZSM-5型、ZSM-11型などの合成ゼオライトであってもよい。これらのなかから1種以上を適宜選択して用いればよい。

【0049】ゼオライトの粒径には特に制限はなく、通常1次粒子として1～1000μm程度であり、前記の水スラリーを調製する段階で必要に応じ粉碎してもよい。

【0050】なお、ゼオライトにおけるSi/Al比(原子比)は5以上、特に10～1000が好ましい。

【0051】本発明において、触媒活性をもつ微粒子としてはゼオライトが好ましいが、このほか、γ-アルミナ、シリカ・アルミナ、酸化ニオブ等を用いることができる。これらのものの粒径もゼオライトと同様に1～1000μmである。

【0052】本発明において、ゼオライトとともに担持層を形成する金属酸化物としては、2(2A)族元素としてMg、3(3A)族元素としてLa、4(4A)族元素としてTi、Zr、5(5A)族元素としてNb、12(2B)族元素としてZn、13(3B)族元素としてAl、14(4B)族元素としてSn、などの酸化物が挙げられる。具体的には、マグネシア、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化ニオブ、酸化スズ、酸化ランタン、酸化亜鉛等である。なかでも、アルミナ、チタニア、ジルコニア等が好ましい。

【0053】担持層に含有される金属酸化物の金属種は、通常1種のみであるが、場合によっては2種以上であってもよい。

【0054】本発明では、前記のように、金属酸化物を金属酸化物の原料化合物の加水分解によって生成させているが、このときの原料化合物としては、対応する金属酸化物の金属に応じて、その金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物等のハロゲン化物、酢酸塩、シュウ酸塩などのような金属塩、さらには金属アルコキシドや錯塩、有機金属化合物などであってもよい。具体的には、Al(NO₃)₃、La(NO₃)₃、ZrOCl₂、Zr(NO₃)₄、Zn(NO₃)₂、SnCl₂等が挙げられる。

【0055】上記の金属酸化物のなかで、チタニア等であるときは、金属アルコキシド(例えばチタンテトライソプロポキシド)をアルコール(例えば上記例ではイソプロピルアルコール)中で加水分解しチタンの水酸化物(チタン含水酸化物)を得たのち、硝酸等によりチタン硝酸塩に変換して加水分解に使用してもよい。こうして得られたチタン硝酸塩やTi(SO₄)₂、TiCl₄等のチタン化合物では、尿素を用いなくても加熱のみによって加水分解反応が進行する。

【0056】前記のように、ゼオライトの存在下に、金属化合物の原料化合物を加水分解して形成した担持層におけるゼオライトと金属酸化物との比には特に制限はないが、ゼオライト/金属酸化物が重量比で5以下、特に1～3であることが好ましい。

【0057】この比を好ましい範囲とすることによって、ゼオライトがモノリス型の担体に安定に担持されることになり、触媒機能が向上する。この比があまりに大きくなると酸化物による付着効果が低下し、触媒機能が低下する。なお、この比は、他の触媒活性をもつ微粒子においても同様である。

【0058】本発明に用いる触媒金属としては、遷移金属元素および16(6B)族の金属元素が挙げられる。

具体的には、3 (3A) 族元素としてLa、Ce、5 (5A) 族元素としてV、6 (6A) 族元素としてCr、Mo、W、7 (7A) 族元素としてMn、Re、8 (8) 族としてFe、Ru、9 (8) 族としてCo、Rh、Ir、10 (8) 族としてNi、Pd、Pt、11 (1B) 族としてCu、Ag、Au、16 (6B) 族としてSe、Te、等である。

【0059】これらの触媒金属は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0060】なかでも、Co、Cu、Ni、Ag等が好ましい。なお、La、Te、Se等はCo等との併用において使用することが好ましい。

【0061】前記のように、水溶液あるいは水スラリーに触媒金属の化合物を含有させて、触媒金属の担持層への担持を行うが、このとき用いる触媒金属の化合物は、上記金属の硝酸塩、塩化物、アンモニウム塩や錯塩などであってよい。具体的には、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 等の硝酸塩、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、塩化パラジウム、塩化ロジウム、塩化白金酸、メタバナジン酸アンモニウム、 VOCl_3 、モリブデン酸アンモニウムなどを挙げることができる。

【0062】このように触媒金属を担持させた後の担持層において、触媒金属は、金属ないし金属酸化物としてゼオライト中に存在していると考えられる。

【0063】また、加水分解によって生成した担持層中の金属酸化物は、ゼオライトと担体とを付着させる機能を果たしていると考えられる。そして、加水分解によるものであるため、金属酸化物は、担持層内に均一に存在し、また担体表面にも均一に粒子状態というよりはむしろ連続層として存在し、担持層と担体との付着を強固なものにしていると考えられる。また、担持層の厚みも均一である。

【0064】従って、本発明では担持させる金属酸化物の100%を加水分解によって得ることが好ましいが、場合によっては加水分解後アルミナゾル等の酸化物を後添加するなどしてもよく、加水分解と酸化物添加とを併用してもよい。

【0065】ゼオライトの担体1 cm^2 当りの担持量は0.0005~0.2g程度であり、金属酸化物の担体1 cm^2 当りの担持量は0.0005~0.2g程度である。

【0066】担持量は、担持前後の重量変化によって求めることができる。

【0067】なお、触媒金属の担持は、前記のような湿式処理によるものに限定されず、加水分解して担持層を形成した後、スパッタや熱CVDなどの気相メッキ法によって行ってもよい。具体的には公知の方法によればよい。

【0068】このようにして得られた本発明の触媒は、

還元剤としての有機化合物の共存下で、窒素酸化物を含む燃焼排ガスと接触させることにより、たとえ排ガスが過剰の酸素を含有していても窒素酸化物を選択的に除去することができる。

【0069】還元剤として用いる有機化合物は、炭化水素類、アルコール、ケトン、エーテル等であり、なかでもプロパン、軽油、ガソリン、重油などの燃料等が有効である。

【0070】特に、燃料そのものを還元剤として用いるときには、特に自動車用エンジン等においてきわめて有利となる。このような場合、燃料の一部を熱分解や接触分解により分解して低分子量成分を得、これを還元剤として用いる方法も有効である。この方法については、本出願人による特願平3-293719号に記載されている。

【0071】なお、ディーゼルエンジンの場合、燃焼排ガスは、 NO_x ; 700~1500ppm程度、 O_2 ; 10~20vol%程度、 SO_2 ; 50~200ppm程度、 H_2O ; 5~15vol%程度を含んでいる。

【0072】また、リーン側でのガソリンエンジンの場合、 NO_x ; 3000~5000ppm程度、 O_2 ; 0.5~3vol%程度、 H_2O ; 10~15vol%程度を含む。

【0073】還元剤は、排ガス中の NO_x 量に対し、重量比で1~5倍、特に1~3.5倍程度添加することが好ましい。

【0074】このように、本発明の触媒は、 O_2 ; 0.5vol%以上、 NO_x ; 5000ppm程度以下、 H_2O ; 5~15vol%の排ガスに用いて有効である。

【0075】なお、本発明の触媒は、排ガスとの接触温度、すなわち排ガス温度が300~600℃であり、排ガスの空間速度が5000~50000 hr^{-1} であるような条件で用いることが好ましい。

【0076】

【実施例】以下、本発明を、比較例とともに示す実施例によって具体的に説明する。

【0077】実施例1

担持するゼオライトは、 $\text{Si}/\text{Al}=15$ のナトリウム型モルデナイトを、2規定の塩酸で2時間、90℃で処理しH型にした。このとき液固比は3 (体積比) である。このゼオライトをイオン交換水で繰り返し洗浄濾過し、濾液が中性になるまで洗浄した。その後120℃で一晩乾燥後、0.2mol/lの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で2時間、90℃で処理した。このとき液固比は3 (体積比) である。その後濾過し120℃で1晩乾燥し、活性金属であるCoをあらかじめ担持させた。

【0078】金属酸化物原料として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を使用した。水400ccにCoモルデナイト20g、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 73.5g、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 7gを溶解し、ここにコーゼライト製のモノリス担体を浸漬した。

【0079】使用したモノリス担体は市販品であり、直径3.6mm×高さ4.0mmの円柱でセル数300セル/in²のものである。すなわち、孔数が担体1in² 当り300であり、孔の形状は正方形であり、大きさは1個当りの面積で表わして0.0144cm² 程度であり、いわゆるハニカム構造のものである。

【0080】溶液を攪拌しながら、尿素を50g 添加し、溶液を約95℃に保った。3～18時間程度で均一に加水分解し、担体に触媒成分を担持した。

【0081】このようにして担持層を形成した担体を溶液中から引き上げ、これを120℃で一晩（16時間程度）乾燥しモノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は8g であった。また、モルデナイト／アルミナ（重量比）は2であった。担体1cm² 当りの担持量は7.7mg/cm²（モルデナイト：5.1mg/cm²、アルミナ：2.6mg/cm²）であった。得られた触媒は500℃で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0082】実施例2

実施例1において、モノリス担体をコーゼライト製からシリカ製に変更する以外は同様にしてモノリス触媒を得た。使用したモノリス担体は市販品であり、直径3.6mm×高さ4.0mmの円柱でセル数350セル/in²である。孔の形状は直角二等辺三角形で、孔の大きさは1個当りの面積で表わして0.0125cm² 程度のハニカム構造のものである。なお、担持された触媒成分は9g であった。またモルデナイト／アルミナ（重量比）＝2であった。担体1cm² 当りの担持量は、モルデナイトが5.7mg/cm²、アルミナが2.8mg/cm²であった。得られた触媒は500℃で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0083】実施例3

実施例2において、同様にして得たCoモルデナイト20g、Al(NO₃)₃ 29.4g、Co(NO₃)₂ 2.9g とするほかは同様にしてモノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は10g であった。また、モルデナイト／アルミナ（重量比）は5であった。担体1cm² 当りの担持量はモルデナイトが7.9mg/cm²、アルミナが1.6mg/cm²であった。得られた触媒は500℃で2時間窒素雰囲気下で処理して使用した。

【0084】実施例4

金属酸化物原料としてチタン硝酸塩水溶液、活性金属としてCo(NO₃)₂を使用した。ゼオライトは、実施例1と同様の方法であらかじめCoを担持したモルデナイトを使用した。チタン硝酸塩水溶液は次のようにして得た。チタンテトライソプロポキシaid（TTIP O）、35g を36ccのイソプロピルアルコール（IPA）に溶解した。ここに水280ccを添加し、TTIP O加水分解しチタン含水酸化物を得た。ここに50ccの濃硝酸を添加し、チタン含水酸化物を溶解しチタン硝酸塩水溶液を得た。この水溶液のチタン硝酸塩の濃度は

0.3mol/l 程度である。この溶液に、Co(NO₃)₂ 7g を溶解し、その後は実施例2と同様にして、モノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は3g であった。また、モルデナイト／チタニア（重量比）は2であった。担体1cm² 当りの担持量はモルデナイトが、1.9mg/cm²、チタニアが1.0mg/cm²であった。得られた触媒は500℃で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0085】実施例5

担持するゼオライトの種類をカリウム型フェリエライト（Si/Al＝17）に変更した。このカリウム型フェリエライトを実施例1と同様の方法でH型にし、以下実施例2と同様の方法でモノリス触媒を得た。なお、担持された触媒成分は15g であった。またモルデナイト／アルミナ（重量比）＝2であった。担体1cm² 当りの担持量は、モルデナイトが9.5mg/cm²、アルミナは4.7mg/cm²であった。得られた触媒は500℃で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0086】実施例6

担持するゼオライトの種類を、市販のH型モルデナイト（Si/Al＝15）に変更し、ゼオライトに担持する活性金属種を銀に変更した。まずH型モルデナイトを0.2mol/l のAg(NO₃)₂ 水溶液で2時間、90℃で処理した。このとき液固比は3（体積比）である。その後濾過し120℃で1晩乾燥し、活性金属であるAgをあらかじめ担持した。金属酸化物原料としてAl(NO₃)₃ 73.5g、Ag(NO₃)₂ 4g を溶解し、その後は実施例2と同様にしてモノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は17g であった。またモルデナイト／アルミナ（重量比）＝2であった。担体1cm² 当りの担持量は、モルデナイトが10.7mg/cm²、アルミナは5.4mg/cm²であった。得られた触媒は500℃で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0087】実施例7

担持するゼオライトの種類を、市販のH型モルデナイト（Si/Al＝15）に変更し、ゼオライトに担持する活性金属種をニッケルに変更した。まずH型モルデナイトを0.2mol/l のNi(NO₃)₂ 水溶液で2時間、90℃で処理した。このとき液固比は3（体積比）である。その後濾過し120℃で1晩乾燥し、活性金属であるNiをあらかじめ担持した。金属酸化物原料としてAl(NO₃)₃ を使用した。水400ccにNiモルデナイト20g、Al(NO₃)₂ 73.5g、Ni(NO₃)₂ 7g を溶解し、その後は実施例2と同様にしてモノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は18g であった。またモルデナイト／アルミナ（重量比）＝2であった。担体1cm² 当りの担持量は、モルデナイトが11.4mg/cm²、アルミナは5.7mg/cm²であった。得られた触媒は500℃で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0088】実施例8

担持するゼオライトの種類を、市販のH型モルデナイト ($Si/Al=15$) に変更し、ゼオライトに担持する活性金属種を銅に変更した。まずH型モルデナイトを 0.2 mol/l の $Cu(NO_3)_2$ 水溶液で2時間、 90°C で処理した。このとき液固比は3 (体積比) である。その後濾過し 120°C で1晩乾燥し、活性金属であるCuをあらかじめ担持した。金属酸化物原料として $Al(NO_3)_3$ を使用した。水、 400 cc にCuモルデナイト 20 g 、 $Al(NO_3)_3$ 73.5 g 、 $Cu(NO_3)_2$ 6 g を溶解し、その後は実施例2と同様にしてモノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は 21 g であった。またモルデナイト/アルミナ (重量比) $=2$ であった。担体 1 cm^2 当りの担持量は、モルデナイトが 13.3 mg/cm^2 、アルミナは 6.6 mg/cm^2 であった。得られた触媒は 500°C で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0089】実施例9

実施例1と同様の方法でゼオライトにCoを担持したものを使用した。金属酸化物原料として $Al(NO_3)_3$ を使用した。水 400 cc にCoモルデナイト 20 g 、 $Al(NO_3)_3$ 73.5 g を溶解したが、実施例1とは異なりこの溶液には $Co(NO_3)_2$ を添加しなかった。その後は実施例2と同様にしてモノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は 6 g であった。またモルデナイト/アルミナ (重量比) $=2$ であった。担体 1 cm^2 当りの担持量は、モルデナイトが 3.8 mg/cm^2 、アルミナは 1.9 mg/cm^2 であった。得られた触媒は 500°C で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0090】実施例10

担持する固体触媒をゼオライトから γ -アルミナに変更した以外は実施例2と同様に行った。 γ -アルミナはあらかじめ 0.1 mol/l の $Co(NO_3)_2$ 水溶液で30分、室温で処理した。このとき液固比は3 (体積比) である。その後濾過し 120°C で1晩乾燥した。この γ -アルミナを粉砕しパウダーとして使用した。なお担持された触媒成分は 15 g であった。また担体 1 cm^2 当りの担持量は、 14.2 mg/cm^2 であった。得られた触媒は 500°C で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0091】実施例11

担持する固体触媒をゼオライトから γ -アルミナに変更した以外は実施例9と同様に行った。 γ -アルミナへのCo担持は実施例10と同様の方法で行った。なお担持された触媒成分は 16 g であった。また担体 1 cm^2 当りの担持量は、 15.2 mg/cm^2 であった。得られた触媒は 500°C で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0092】実施例12

担持する固体触媒をゼオライトから酸化ニオブに変更した。酸化ニオブはあらかじめ 0.1 mol/l の $Co(NO_3)_2$ 水溶液で 90°C で2時間処理した。このとき液固

比は3 (体積比) である。その後濾過し 120°C で1晩乾燥した。金属酸化物原料として $Al(NO_3)_3$ を使用した。水 400 cc に酸化ニオブ 20 g 、 $Al(NO_3)_3$ 73.5 g 、 $Co(NO_3)_2$ 1.5 g を溶解し、その後は実施例2と同様にしてモノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は 9 g であった。また酸化ニオブ/アルミナ (重量比) $=4$ であった。担体 1 cm^2 当りの担持量は、酸化ニオブが 6.8 mg/cm^2 、アルミナは 1.7 mg/cm^2 であった。

10 【0093】実施例13

担持する固体触媒をゼオライトから酸化ニオブに変更した。酸化ニオブはあらかじめ 0.3 mol/l の $Co(CH_3COO)_2$ 水溶液で 90°C で2時間処理した。このとき液固比は3 (体積比) である。その後濾過し 120°C で1晩乾燥した。金属酸化物原料として $Al(NO_3)_3$ を使用した。水 400 cc に酸化ニオブ 20 g 、 $Al(NO_3)_3$ 73.5 g 、 $Co(CH_3COO)_2$ 1.3 g を溶解し、その後は実施例2と同様にしてモノリス触媒を得た。なお担持された触媒成分は 15 g であった。また酸化ニオブ/アルミナ (重量比) $=4$ であった。担体 1 cm^2 当りの担持量は、酸化ニオブが 11.4 mg/cm^2 、アルミナは 2.8 mg/cm^2 であった。

【0094】比較例1

実施例1で使用したものと同一Coモルデナイトを使用し、アルミナゾル (平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度) をバインダーにしてウォッシュコート法により触媒を調製した。スラリー濃度は実施例1と同じになるように、Coモルデナイト 20 g とアルミナゾル 10 g を水 400 cc に分散し、ここに $Co(NO_3)_2$ 7.1 g を添加したスラリーを用い、ウォッシュコートを行った。使用したハニカムは実施例1と同タイプのコーゼライト製のモノリス担体である。担持された触媒成分は 3 g であった。担体 1 cm^2 当りの担持量は 3.3 mg/cm^2 であった。得られた触媒は 500°C で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0095】比較例2

比較例1に対し約1.3倍のスラリー濃度になるようなスラリーでウォッシュコートを行った。実施例1で使用したものと同一Coモルデナイト 60 g 、アルミナゾル 30 g を水 90 cc に分散し、ここに $Co(NO_3)_2$ 21.3 g を添加したスラリーでウォッシュコートを行った。このスラリーにおけるCoモルデナイト、アルミナゾル、 $Co(NO_3)_2$ の重量比は比較例1と同じである。しかしスラリーが分散せず、ウォッシュコートは行えなかった。

【0096】比較例3

添加する水の量を 120 cc にした以外は比較例2と同じに行った。この時のスラリー濃度は比較例1の1.0倍である。担持された触媒成分は 1 g であった。得られた触媒は 500°C で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用し

た。

【0097】比較例4

実施例1で用いたC o型モルデナイト150g、シリカゲル（平均粒径1 μ m程度）142gとアルミナゾル8gを水300ccに分散し、pHを約4に調整するためAl（NO₃）₃を10g添加したスラリーを用い、ウォッシュコート法によりハニカムに担持した。使用したハニカムは実施例2と同タイプのシリカ製のモノリス担体である。担持された触媒成分は10gであった。担体1cm²当りの担持量は、9.5mg/cm²であった。得られた触媒は500℃で2時間窒素雰囲気下で処理後に使用した。

【0098】比較例5

比較例4で使用したものと同一C oモルデナイト、シリカゲル、アルミナゾルをそれぞれ50g、47g、3gを水50ccに分散し、ここにC o（NO₃）₂7.4gを添加したスラリーを用い、ウォッシュコート法によりハニカムに担持した。使用したハニカムは実施例2と同タイプのシリカ製のモノリス担体である。担持された触*

表 1

触媒	温度（℃）	還元剤	脱硝率（%）
実施例1	550	プロパン	46
	500	プロパン	41
	450	プロパン	17
比較例1 （ウォッシュコート）	550	プロパン	28
	500	プロパン	18
	450	プロパン	9
比較例3 （スラリー濃度： 比較例1の10倍）	550	プロパン	22
	500	プロパン	11
	450	プロパン	4

【0103】表1より本発明の効果は明らかである。

【0104】本発明に比べ、ウォッシュコート法では、スラリー濃度を同一条件としても担持量が少なくなる。また、ウォッシュコート法では、担持層を多くしようとしてスラリー濃度を高くしても濃度上昇に伴って必ずしも担持量が多くなる。また、ウォッシュコート法では、スラリー濃度を高くするとスラリー調製が不可能になったり、モノリス触媒の空孔が目詰まりを起こして使用できなくなったりする。本発明で担持量を多くできるのは、本発明が加水分解反応を経るため、ウォッシュコート法に比べ均一な担持層の形成が容易になるためと考えられる。このように均一な担持層が形成される結果、触媒活性も向上すると考えられる。

【0105】なお、実施例2～13のモノリス触媒を用いて、上記と同様に脱硝試験を行ったところ、実施例1と同様の良好な結果が得られた。これに対し、使用可能

*煤成分は14gであった。担体1cm²当りの担持量は、13.3mg/cm²であった。しかし空孔が目詰まりを起こし使用できなかった。

【0099】なお、上記において使用したゼオライト、 γ -アルミナ、酸化ニオブの各々の粒径は1～1000 μ mであった。

【0100】実施例14

実施例1および比較例1、3で得られたモノリス触媒について下記のような脱硝試験を行った。

【0101】脱硝試験はディーゼルエンジンの排ガスを使用し、空間速度SV=20000/hr、還元剤はプロパンを使用し、排ガス中のNO_x（NO換算）の重量の3倍投入して行った。このときの排ガスの組成は、NO_x；約1100ppm、O₂；約8vol%、SO_x；約15ppm、H₂O；約7vol%である。また排ガスの温度は表1に示すとおりであり、このような条件下での脱硝率を求めた。結果を表1に示す。

【0102】

【表1】

な比較例4のモノリス触媒は比較例3程度の低い触媒活性しか示さなかった。また、上記において、還元剤を軽油、あるいはこうした燃料のほか、n-ヘプタンやn-ドデカンにかえても同様の傾向を示した。

【0106】実施例15

実施例1および比較例1で得られたモノリス触媒について下記のような付着性試験を行った。試験はモノリス触媒全体にセロハンテープを巻き、セロハンテープを外した時に剥離した触媒量で比較した。結果を表2に示す。

【0107】

【表2】

17
表 2

触 媒	剥離量 (g)
実施例 1	0.04
比較例 1	0.1

【0108】表 2 より、本発明の効果は明らかである。

【0109】なお、実施例 2～13 のモノリス触媒についても同様の付着性試験を行ったところ、実施例 1 と同等の結果を示した。これに対し、比較例 3～5 のモノリ 10

18

ス触媒では比較例 1 と同等で、いずれも付着性に劣るものであった。

【0110】

【発明の効果】本発明によれば、金属塩等の水溶液中での均一な加水分解という化学反応を経ることにより、通常のウォッシュコート法に比べはるかに低いスラリー濃度で、担体表面に触媒成分を均一にかつ強固に担持した触媒を提供することができる。また燃料であるプロパンや軽油を還元剤に使用することが可能である。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification which forms a support layer in the carrier surface of a monolith type, contains the particle in which said support layer has a metallic oxide and catalytic activity in the manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification of making this support layer supporting a catalyst metal, hydrolyzes the raw material compound of said metallic oxide for said support layer under said particle existence, is made to generate a metallic oxide, and is formed.

[Claim 2] The manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification of claim 1 which makes said catalyst metal support by at least one approach in the approach which said particle is made to support beforehand, the approach of making it live together on the occasion of said hydrolysis, and the approach of making it support after said hydrolysis.

[Claim 3] The manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification of claims 1 or 2 which perform said hydrolysis by heating using a urea or heating.

[Claim 4] The weight ratio of said particle to the metallic oxide in said support layer, the manufacture approach of one monolithic catalyst for emission gas purification of claims 1-3 of making it said particle/metallic oxide become five or less.

[Claim 5] The manufacture approach of one monolithic catalyst for emission gas purification of claims 1-4 that said particle is a zeolite.

[Claim 6] The monolithic catalyst for emission gas purification acquired by the manufacture approach of one monolithic catalyst for emission gas purification of claims 1-5.

[Claim 7] The removal approach of the nitrogen oxides in the exhaust gas which the exhaust gas with superfluous oxygen produced by combustion of a fuel is contacted for said catalyst under existence of an organic compound using the monolithic catalyst for emission gas purification of claim 6, and removes the nitrogen oxides in said exhaust gas.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the removal approach of the nitrogen oxides in the combustion gas using this catalyst further about the manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification, and a monolithic catalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the removal approach of the nitrogen oxides in conventional exhaust gas, to the exhaust gas of a gasoline engine, an oxygen density is controlled by accommodation of air/fuel ratio, and the approach using a three way component catalyst is used widely (20 Funabiki, the collection of theoretical basic study group summaries of the Yamada "automobile catalyst" practical use catalyst, Catalysis Society of Japan P15- 1989). However, it cannot be used under the hyperoxia ambient atmosphere which it is invalid under a hyperoxia ambient atmosphere, and an air-fuel ratio becomes the Lean side by the above-mentioned approach, or Diesel motorcar exhaust gas.

[0003] The removal approach of nitrogen oxides of making it contacting under coexistence of an organic compound etc. is proposed as the hydroforming zeolite catalyst which may support a metal for the exhaust gas which contains superfluous oxygen from such a situation, and the gamma-alumina or the silica-alumina catalyst which may support a metal (JP,2-149317,A, 3-181321, 4-156922, etc.).

[0004] By the way, monolith-ization of a catalyst is needed, in order to fulfill conditions, such as a rate between altitude, and low voltage force loss, and to aim at efficient use on the occasion of utilization of a catalyst. Generally monolith-ization is performed by making the support of a monolith type support a catalyst, and the wash coat method is adopted as support of a catalyst. That is, it is the approach of the support of a monolith type being immersed into the slurry of a support object, making a support object adhere to support, and forming a support layer on support.

[0005] Generally, it is the wash coat method, and when making a zeolite effective in exhaust gas with superfluous oxygen etc. support especially, a support layer tends to exfoliate, or it is uniform and formation of the support layer of thickness which achieves the function as a catalyst bed enough tends to become difficult. Moreover, it is easy to blockade the hole of support and being spread [of gas] is easy to become inadequate.

[0006] As what improves these points, the viscosity of the slurry containing a zeolite is adjusted to JP,4-224109,A, and the approach of forming the uniform thick high support layer of peeling resistance is indicated. Moreover, a zeolite is used for a support layer, the pore from which three sorts of apertures differ is formed in JP,1-135542,A, and the thing which enabled it to fully diffuse gas is indicated.

[0007] In spite of trying various improvements, when making especially a zeolite support with the wash coat method as mentioned above, since compatibility with support is small, a limitation is in making a carrier surface support to homogeneity, and the fault of being easy to exfoliate in gaseous phase reaction from support is not fully canceled, either. Moreover, since formation of a uniform support layer is difficult, on the occasion of the support stratification, it is easy to produce lock out of the hole of support, and there is also a problem that a catalyst function cannot be discovered enough by this.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the new monolithic catalyst for emission gas purification that lock out of the hole of support can be prevented in the first place, while being able to form in the carrier surface of a monolith type the support layer with the catalytic activity of the zeolite which has uniform and moderate thickness of a particle and being able to strengthen adhesion with support and a support layer.

[0009] It is in providing the second with the monolithic catalyst for emission gas purification excellent in endurance and a catalyst function by the above-mentioned manufacture approach.

[0010] It is in using the above-mentioned catalyst for the third, and offering the removal approach of the nitrogen oxides in the exhaust gas which can remove nitrogen oxides effectively under a hyperoxia ambient atmosphere.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (7).

(1) The manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification which forms a support layer in the carrier surface of a monolith type, contains the particle in which said support layer has a metallic oxide and catalytic activity in the manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification of making this support layer supporting a catalyst metal, hydrolyzes the raw material compound of said metallic oxide for said support layer under said particle existence, is made to generate a metallic oxide, and is formed.

(2) The manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification the above (1) which makes said catalyst metal support by at least one approach in the approach which said particle is made to support beforehand, the approach of making it live together on the occasion of said hydrolysis, and the approach of making it support after said hydrolysis.

(3) The above (1) which performs said hydrolysis by heating using a urea or heating, or the manufacture approach of the monolithic catalyst for emission gas purification of (2).

(4) The weight ratio of said particle to the metallic oxide in said support layer, the manufacture approach of one monolithic catalyst for emission gas purification of above-mentioned (1) - (3) of making it said particle/metallic oxide become five or less.

(5) The manufacture approach of one monolithic catalyst for emission gas purification of above-mentioned (1) - (4) that said particle is a zeolite.

(6) The above (1) Monolithic catalyst for emission gas purification acquired by the manufacture approach of one monolithic catalyst for emission gas purification of - (5).

(7) The removal approach of the nitrogen oxides in the exhaust gas which the exhaust gas with superfluous oxygen produced by combustion of a fuel is contacted for said catalyst under existence of an organic compound using the monolithic catalyst for emission gas purification of the above (6), and removes the nitrogen oxides in said exhaust gas.

[0012]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail.

[0013] The monolithic catalyst for emission gas purification of this invention forms the support layer containing the particle which has the catalytic activity of a metallic oxide, a zeolite, etc. in the carrier surface of a monolith type, and makes this support layer support a catalyst metal.

[0014] The support layer in this case hydrolyzes the raw material compound of a metallic oxide, makes a metallic oxide generate, and is formed in the bottom of existence of a particle with the catalytic activity of a zeolite etc.

[0015] Thus, by using the approach by hydrolysis, compared with the case where support is immersed and a support layer is formed with a wash coat into the slurry containing the conventional zeolite metallurgy group oxide, the adhesion to the support of a support layer becomes firm, and formation of the support layer which makes slurry concentration low and has uniform and moderate thickness is attained. Moreover, lock out of the hole of support can be prevented. Since the metallic oxide is made to contain in a slurry by the wash coat method, it is thought of because the metallic oxide exists in the form

near a continuation layer by this invention to it being thought within a support layer that it exists as a metallic-oxide particle that such effectiveness is acquired by this invention, in order to pass through a chemical reaction called a hydrolysis reaction.

[0016] Therefore, the catalyst acquired by doing in this way has an enough function as a catalyst, and is excellent in endurance. As for such a catalyst, it is desirable to use as a denitrification catalyst at the time of removing the nitrogen oxides in exhaust gas with superfluous oxygen.

[0017] In this invention, formation of a support layer is performed as a particle with catalytic activity by hydrolyzing the raw material compound (henceforth a "raw material compound") of a metallic oxide under existence of a zeolite. By this invention, since it is desirable to use a zeolite as a particle with catalytic activity, it explains centering on a zeolite below.

[0018] Specifically, the water slurry which made the raw material compound and the zeolite contain is prepared first. At this time, the raw material compound is in the water-solution condition in the water slurry, and is in the condition that the zeolite was distributed in this. On the occasion of preparation of this water slurry, there is especially no limit in the addition sequence of a raw material compound and a zeolite, and after adding these things in water at coincidence also prepares the water solution of a raw material compound, it can also add a zeolite.

[0019] The content of the raw material compound in a water slurry is 10 - 500 g/l, and further 10 - 300 g/l. Carrying out is desirable.

[0020] The content of a zeolite is 1 - 150 g/l, and further 30 - 80 g/l. Carrying out is desirable.

[0021] In addition, in each of a raw material compound and a zeolite, when you use two or more sorts, let the amount of above be the total quantity. The above-mentioned content is set up so that it may convert into the total quantity of the hydrolysis product and zeolite after hydrolysis and may be set to 50-75g / l.

[0022] Making it be the above [the presentation of a water slurry], by things, the description of the support layer formed can be raised and the effectiveness of this invention improves.

[0023] Next, the support of a monolith type is immersed into the above-mentioned water slurry, and a raw material compound is hydrolyzed. As for hydrolysis, it is desirable to carry out by whether it heats using a urea or it heats.

[0024] By the approach using a urea, a urea is added in a water slurry, heating decomposes a urea, ammonia is generated, and neutralization hydrolysis is performed. What is necessary is just to let it be the equivalent 2 double equivalent - 20 times to a raw material compound preferably, although the addition of the urea at this time changes also with raw material compounds to be used. What is necessary is just to perform heating that what is necessary is just to perform urea decomposition by heating the water slurry which added the urea, so that the temperature of a water slurry may become about 90-100 degrees C.

[0025] Moreover, what is necessary is just to heat with the raw material compound to which hydrolysis advances only with heat, that what is necessary is just to heat a water slurry, so that the temperature of a water slurry may become about 60-100 degrees C.

[0026] Since it ends in about 3 - 18 hours, the above-mentioned hydrolysis reaction should just carry out the above-mentioned time amount maintenance of the water slurry at the above-mentioned temperature. Moreover, stirring during this reaction is desirable. Thereby, a hydrolysis reaction advances to homogeneity.

[0027] Then, the support in which the support layer containing a zeolite and a metallic oxide was formed is pulled up out of a water slurry, and it dries at the temperature of 100-200 degrees C for 3 to 20 hours.

[0028] Support of the catalyst metal (it is also called an "active metal".) which a support layer is made to support i) also by the approach of making a catalyst metal containing in ii water slurry, and making hydrolysis and coincidence supporting a catalyst metal also by the approach of making the zeolite supporting a catalyst metal beforehand or -- After iii hydrolysis, also by the approach of making a catalyst metal supporting, it is good and these approaches can also be further used together.

[0029] First, the case where one approach in the three above-mentioned approaches is applied according to an individual is described.

[0030] i) -- the approach of making the zeolite supporting a catalyst metal beforehand -- a catalyst metal is made to support after using a zeolite as H mold by the well-known approach. Although there is an indirect method hydrogenated by carrying out heating baking and removing ammonia gas and which approach may be used after permuting by the approach of obtaining the zeolite of H mold, by NH_4^+ the direct method which washes repeatedly and is processed by the mineral acid, and by processing the cation in a zeolite with NH_4^+ content water as indicated by JP,2-149317,A, JP,3-181321,A, etc., in this invention, it is usually based on a direct method. What is necessary is just to process at 20-100 degrees C for about 0.5 to 100 hours, using the hydrochloric acid of 1 - 18 convention extent etc. as a mineral acid.

[0031] As an approach of supporting a catalyst metal, the approach of feeding the zeolite of the above-mentioned H mold into the water solution of the compound of a catalyst metal, and stirring it is usually used as indicated by the above-mentioned official report etc. Concentration of the water solution of the compound of a catalyst metal is made into about 0.01-10M, and the processing time makes processing temperature about 20-100 degrees C for about 0.5 to 5 hours. Moreover, what is necessary is for the ratio (liquid-solid ratio) of the water solution and zeolite in such processing to be a volume ratio, and just to make it a water solution/zeolite set to 1-10. After such processing, it filters and dries at 100-200 degrees C for about 3 to 20 hours. Thus, the zeolite which the catalyst metal supported is obtained.

[0032] Moreover, as a method of supporting a catalyst metal, the water solution of the compound of a catalyst metal and after [contact] NH_4^+ content water can be made to be able to contact, and the approach of carrying out afterbaking deammonia and the method of making the water solution of the compound of a catalyst metal contact immediately after a NH_4^+ permutation can be used so that it may be indicated by the above-mentioned official report etc. depending on the case.

[0033] ii) What is necessary is just to make the compound of a catalyst metal contain in the approach aforementioned water slurry which makes hydrolysis and coincidence support a catalyst metal. There is especially no limit in the addition sequence of the compound of a catalyst metal that what is necessary is to add in the case of water slurry preparation, for example, the raw material compound and coincidence of a metallic oxide, and just to carry out considering as a water solution etc. What is necessary is just to usually set the addition of the compound of the catalyst metal in a water slurry to 1 / 10 - 1/1000 1/10 or less by the atomic ratio of a metal atom to the raw material compound of a metallic oxide.

[0034] iii) The support which formed the support layer as mentioned above is added and contacted in the water solution of the compound of the approach catalyst metal which makes a catalyst metal support after hydrolysis. Stirring is desirable after adding support. Although what is added may be Ushiro's thing which formed the support layer and was dried as mentioned above or may be a thing before desiccation, it is usually taken as the thing after desiccation. What is necessary is to make concentration of the compound of the catalyst metal in the above-mentioned water solution into about 0.1-10M, and just to process it at the temperature of 20-100 degrees C for about 0.5 to 20 hours.

[0035] Next, i-iii The case where an approach is used together is described.

[0036] iv) 10 - 90wt% of the whole quantity of the catalyst metal with Above i and ii which carries out concomitant use support Extent is made to support by the approach of Above i, and the remainder is made to support by the approach of Above ii. What is necessary is just to carry out by specifically adjusting the water solution to be used, the amount of the compound of the catalyst metal in a water slurry, etc. according to the approach of Above i and ii.

[0037] v) Above ii iii 10 - 90wt% of the whole quantity of a catalyst metal which carries out concomitant use support Extent is made to support by the approach of Above ii, and the remainder is described above. iii It is made to support by the approach. Specifically, they are Above ii and iii. What is necessary is just to carry out by adjusting the water slurry to be used, the amount of the compound of the catalyst metal in a water solution, etc. according to an approach.

[0038] vi) Above i iii 10 - 90wt% of the whole quantity of a catalyst metal which carries out concomitant use support Extent is made to support by the approach of Above i, and the remainder is described above. iii It is made to support by the approach. Specifically, they are Above i and iii. What is necessary is just to carry out by adjusting the amount of the compound of the catalyst metal in the water

solution to be used etc. according to an approach.

[0039] vii) Above i and ii iii 10 - 90wt% of the whole quantity of a catalyst metal which carries out concomitant use support Extent is made to support by the approach of Above i, and it is 10 - 90wt%.

Extent is made to support by the approach of Above ii, and the remainder is described above. It is made to support by the approach of iii. Specifically, they are Above i and ii and iii. What is necessary is just to carry out by adjusting the water solution to be used, the amount of the compound of the catalyst metal in a water slurry, etc. according to an approach.

[0040] By above all, although support of a catalyst metal is good, it uses two approaches together, it is [direction] desirable and its concomitant use like especially iv is desirable.

[0041] In addition, what is necessary is just to let the total quantity be the above-mentioned range, when you use two or more sorts of catalyst metals.

[0042] As mentioned above, after forming a support layer and making a catalyst metal support, it calcinates if needed. When calcinating, it is inert atmospheres, such as rare gas, such as an oxidizing atmosphere or nitrogen gas, such as air, and Ar, and it is 300-600 degrees C in temperature, and carries out under ordinary pressure for about 1 to 5 hours.

[0043] The monolithic catalyst in this invention means the catalyst supported by the support of the monolith type which unified a coil and the catalyst fixed bed, and is common. [of a honeycomb catalyst] This thing does [pressure loss can be made small and] with a big space velocity and is advantageous.

[0044] The support of a monolith type used for this invention is the structure of having the stoma of a large number penetrated in parallel, and, generally the so-called honeycomb structure which has the stoma of a large number extended to the flow direction of exhaust gas is used. Moreover, you may be the monolithic of a three-dimensional network. What is necessary is just to usually make the configuration of support into the shape of cylindrical and the square pole etc. that what is necessary is just to choose according to the installation of the exhaust air system to apply. What is necessary is just to also choose magnitude according to the purpose and an application.

[0045] The forms of a hole may be various things, such as a hexagon, a square, a triangle, and a round shape, magnitude of a hole is made into the area per piece, and it is 2 0.01-1cm. What is necessary is just to consider as the thing of extent. a hole -- a number -- support 1cm² per -- they are about (it converts into per [1 inch²] and they are about 100-800 pieces) 15-125 pieces.

[0046] As the quality of the material of support, although there is especially no limit, the ceramics of cordierite, a silica, silicon carbide, silicon nitride, a mullite, zircon, an alumina, and aluminum titanate etc. is mentioned. Moreover, it may be called the metal honeycomb which consists of various metals.

[0047] It is also called a zeolite and the zeolite in this invention is $M_2/n O \cdot \text{aluminum}_2 O_3 \cdot xSiO_2$, and $yH_2 O$ ($M=Na$). It is expressed with the general formula of a valence, $x=2-10$, and $y=2-7$, and K, calcium, Ba, and n are O(aluminum, Si) 4. It has the structure with which alkali alkaline earth metal and a water molecule went into the hole in the three-dimensional network with which a tetrahedron shares and builds top-most vertices.

[0048] Especially a limit may not be in the zeolite used in this invention, and it may be natural zeolite, such as mordenite and clinoptilolite, or you may be permutite, such as Y mold, an L type, an ofrettite erionite mixed-crystal mold, a mordenite mold, a ferrierite mold, ZSM-5 mold, and ZSM-11 mold. What is necessary is to choose one or more sorts suitably and just to use them out of these.

[0049] There is especially no limit in the particle size of a zeolite, and it is usually about 1-1000 micrometers as a primary particle, and you may grind if needed in the phase of preparing the aforementioned water slurry.

[0050] In addition, as for especially the Si/aluminum ratio (atomic ratio) in a zeolite, 10-1000 are [five or more] desirable.

[0051] In this invention, although a zeolite is desirable as a particle with catalytic activity, gamma-alumina, silica alumina, niobium oxide, etc. can be used. the particle size of these things -- a zeolite -- the same -- 1-1000 micrometers it is .

[0052] In this invention, as a metallic oxide which forms a support layer with a zeolite It considers as

Mg and 3 (3A) group element as a 2 (2A) group element, and oxides, such as Sn, are mentioned as aluminum and a 14 (4B) group element as Zn and a 13 (3B) group element as Nb and a 12 (2B) group element as Ti, Zr, and a 5 (5A) group element as La and a 4 (4A) group element. Specifically, they are a magnesia, an alumina, a titania, a zirconia, niobium oxide, the tin oxide, a lanthanum trioxide, a zinc oxide, etc. Especially, an alumina, a titania, a zirconia, etc. are desirable.

[0053] Although there is usually one metal kind of the metallic oxide contained in a support layer, it may be two or more sorts depending on the case.

[0054] Although hydrolysis of the raw material compound of a metallic oxide is made to generate a metallic oxide as mentioned above in this invention, as a raw material compound at this time, you may be a metal alkoxide, complex salt, an organometallic compound, etc. at metal salts, such as halogenides, such as a nitrate of that metal, a sulfate, and a chloride, acetate, and an oxalate, and a pan according to the metal of a corresponding metallic oxide. concrete -- aluminum (NO₃)₃, La (NO₃)₃, ZrOCl₂, Zr (NO₃)₄, Zn (NO₃)₂, and SnCl₂ etc. -- it is mentioned.

[0055] When it is a titania etc., after hydrolyzing a metal alkoxide (for example, titanium tetraisopropoxide) in alcohol (for example, the above-mentioned example isopropyl alcohol) and obtaining the hydroxide (titanium water oxide) of titanium in the above-mentioned metallic oxide, it may change into a titanium nitrate with a nitric acid etc., and you may use it for hydrolysis. in this way, the titanium nitrate and Ti (SO₄)₂ which were obtained, and TiCl₄ etc. -- in a titanium compound, even if it does not use a urea, a hydrolysis reaction advances only with heating.

[0056] As mentioned above, especially although there is especially no limit in the ratio of the zeolite and metallic oxide in the support layer which hydrolyzed and formed the raw material compound of metallic compounds in the bottom of existence of a zeolite, it is desirable that a zeolite/metallic oxide is 1-3 five or less in a weight ratio.

[0057] By making this ratio into the desirable range, a zeolite will be supported by the support of a monolith type at stability, and a catalyst function improves. If this ratio becomes too much large, the adhesion effectiveness by the oxide will fall and a catalyst function will fall. In addition, this ratio is the same also in a particle with other catalytic activity.

[0058] As a catalyst metal used for this invention, a transition-metals element and 16 (6B) group's metallic element are mentioned. As a 3 (3A) group element, as La, Ce, and a 5 (5A) group element specifically V, As a 6 (6A) group element, as Cr, Mo, W, and a 7 (7A) group element Mn, They are Se, Te, etc. as Cu, Ag, Au, and 16 (6B) groups as nickel, Pd, Pt, and 11 (1B) groups as Co, Rh, and Ir 10 (8) group as Fe and Ru 9 (8) group as Re and 8 (8) groups.

[0059] These catalyst metals may use two or more sorts together, using only one sort.

[0060] Especially, Co, Cu, nickel, Ag, etc. are desirable. In addition, as for La, Te, Se, etc., it is desirable to use it in concomitant use with Co etc.

[0061] As mentioned above, although a water solution or a water slurry is made to contain the compound of a catalyst metal and support to the support layer of a catalyst metal is performed, the compound of the catalyst metal used at this time may be a nitrate, a chloride, ammonium salt, complex salt, etc. of the above-mentioned metal. concrete -- Co (NO₃)₂, AgNO₃, Cu (NO₃)₂, and nickel (NO₃)₂ etc. -- a nitrate, Co (CH₃ COO)₂, a palladium chloride, a rhodium chloride, chloroplatinic acid, ammonium metavanadate, VOCl₃, an ammonium molybdate, etc. can be mentioned.

[0062] Thus, in the support layer of Ushiro who made the catalyst metal support, it is thought that the catalyst metal exists in a zeolite as a metal thru/or a metallic oxide.

[0063] Moreover, it is thought that the metallic oxide in the support layer generated by hydrolysis has achieved the function to make a zeolite and support adhere. And since it is what is depended on hydrolysis, a metallic oxide exists in homogeneity in a support layer, and it exists as a continuation layer rather rather than it also tells a particle condition at homogeneity to a carrier surface, and it is thought that adhesion with a support layer and support is made firm. Moreover, the thickness of a support layer is also uniform.

[0064] Therefore, although it is desirable to obtain 100% of the metallic oxide made to support with this invention by hydrolysis, depending on the case, adding after mixing of the oxides, such as alumina sol

after hydrolysis, may be carried out, and hydrolysis and oxide addition may be used together.

[0065] Support 1cm² of a zeolite The amount of support of a hit is 0.0005-0.2g. It is extent and is 2 1cm of support of a metallic oxide. The amount of support of a hit is 0.0005-0.2g. It is extent.

[0066] The amount of support can be calculated by weight change before and behind support.

[0067] In addition, support of a catalyst metal is not limited to what is depended on the above wet processes, but after it hydrolyzes and it forms a support layer, it may be performed with gaseous-phase plating, such as a spatter and Heat CVD. What is necessary is to just specifically be based on a well-known approach.

[0068] Thus, by making the combustion gas containing nitrogen oxides contact under coexistence of the organic compound as a reducing agent, the catalyst of obtained this invention can remove nitrogen oxides alternatively, even if exhaust gas contains superfluous oxygen.

[0069] The organic compounds used as a reducing agent are hydrocarbons, alcohol, a ketone, the ether, etc., and its fuels, such as a propane, gas oil, a gasoline, and a fuel oil, etc. are effective especially.

[0070] Especially when using the fuel itself as a reducing agent especially, in car motor etc., it becomes very advantageous. In such a case, a pyrolysis and catalytic cracking decompose some fuels, a low molecular weight constituent is obtained, and the approach using this as a reducing agent is also effective. This approach is indicated by Japanese Patent Application No. No. 293719 [three to] by these people.

[0071] In addition, in the case of a diesel power plant, a combustion gas is NOX. ; 700-1500 ppm Extent, O₂ ; About 10-20vol%, SO₂ ; 50-200 ppm Extent and about H₂ O;5-15vol% are included.

[0072] Moreover, in the case of the gasoline engine by the side of Lean, it is NOX. ; 3000-5000 ppm Extent, O₂ ; About 0.5-3vol% and about H₂ O;10-15vol% are included.

[0073] A reducing agent is NOX in exhaust gas. It is desirable to add about 1 to 3.5 times especially one to 5 times by the weight ratio to an amount.

[0074] Thus, the catalyst of this invention is O₂. ; More than 0.5vol%, NOX ; It uses and is effective in about 5000 ppm or less and H₂ O;5 - 15vol% exhaust gas.

[0075] In addition, it is 300-600 degrees C, contact temperature, i.e., exhaust gas temperature, with exhaust gas, and, as for the catalyst of this invention, it is desirable to use on conditions [as / whose space velocity of exhaust gas is 5000-50000hr⁻¹].

[0076]

[Example] Hereafter, the example which shows this invention with the example of a comparison explains concretely.

[0077] The sodium mold mordenite of Si/aluminum=15 was processed at 90 degrees C with the hydrochloric acid of 2 conventions for 2 hours, and the zeolite supported example 1 used it as H mold. At this time, a liquid-solid ratio is 3 (volume ratio). This zeolite was repeated with ion exchange water, washing filtration was carried out, and it washed until filtrate became neutrality. They are after desiccation and 0.2 mol/l at 120 degrees C after that overnight. Co₂ (NO₃) It processed at 90 degrees C with the water solution for 2 hours. At this time, a liquid-solid ratio is 3 (volume ratio). It filters after that, and one evening dried and Co which is an active metal was made to support with 120 degrees C beforehand.

[0078] It is aluminum (NO₃)₃ as a metallic-oxide raw material. It was used. They are Co mordenite 20g, aluminum(NO₃)₃ 73.5g, and Co(NO₃)₂ 7g in 400 cc of water. It dissolved and the monolith support made from cordierite was immersed here.

[0079] The used monolith support is a commercial item and is number of cels 300 cel / in² with a cylinder with a diameter [of 36mm] x height of 40mm. It is a thing. namely, a hole -- a number -- support 1inch² per -- 300 -- it is -- the configuration of a hole -- a square -- it is -- magnitude -- the area per piece -- expressing -- 0.0144cm² It is extent and is the so-called thing of honeycomb structure.

[0080] It is 50g about a urea, stirring a solution. It added and the solution was kept at about 95 degrees C. It hydrolyzed to homogeneity in about 3 - 18 hours, and the catalyst component was supported to support.

[0081] Thus, the support in which the support layer was formed was pulled up out of the solution, this

was dried at 120 degrees C overnight (about 16 hours), and the monolithic catalyst was acquired. In addition, the supported catalyst component -- 8g it was. Moreover, mordenite/alumina (weight ratio) was 2. Support 1cm² The amount of support of a hit was 7.7 mg/cm² (mordenite: 5.1 mg/cm² [2], alumina: 2.6 mg/cm²). The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0082] In example 2 example 1, the monolithic catalyst was similarly acquired except changing monolith support into the product made from a silica from the product made from cordierite. The used monolith support is a commercial item and is number of cells 350 cel / in² with a cylinder with a diameter [of 36mm] x height of 40mm. The configuration of a hole is a rectangular equilateral triangle, the magnitude of a hole is expressed with the area per piece, and it is 2 0.0125cm. It is the thing of the honeycomb structure of extent. In addition, the supported catalyst component -- 9g it was. Moreover, mordenite/alumina (weight ratio) = it was 2. Support 1cm² Mordenite was [5.7 mg/cm² and the alumina of the amount of support of a hit] 2.8 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0083] Co mordenite 20g similarly obtained in example 3 example 2, aluminum(NO₃)₃ 29.4g, and Co (NO₃)₂ 2.9g It carried out and also the monolithic catalyst was acquired similarly. In addition, the supported catalyst component -- 10g it was. Moreover, mordenite/alumina (weight ratio) was 5. Support 1cm² Mordenite was [7.9 mg/cm² and the alumina of the amount of support of a hit] 1.6 mg/cm². The acquired catalyst was processed and used under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0084] The titanium nitrate water solution was used as an example 4 metallic-oxide raw material, and Co (NO₃)₂ was used as an active metal. The mordenite which supported Co with the same approach as an example 1 beforehand was used for the zeolite. The titanium nitrate water solution was obtained as follows. Titanium tetra-isopropanol POKISAIDO (TTIPO) and 35g It dissolved in 36 cc iso propylure RUKORU (IPA). 280 cc of water was added here, TTIPO hydrolysis was carried out, and the titanium water oxide was obtained. 50 cc concentrated nitric acid was added here, titanium water oxide was dissolved, and the titanium nitrate water solution was obtained. The concentration of the titanium nitrate of this water solution is 0.3 mol/l. It is extent. To this solution, it is Co(NO₃)₂ 7g. It dissolved and the monolithic catalyst was acquired like the example 2 after that. In addition, the supported catalyst component -- 3g it was. Moreover, mordenite/titania (weight ratio) was 2. Support 1cm² Mordenite was [1.9 mg/cm² and the titania of the amount of support of a hit] 1.0 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0085] The class of zeolite supported example 5 was changed into the potassium mold ferrierite (Si/aluminum=17). This potassium mold ferrierite was used as H mold by the same approach as an example 1, and the monolithic catalyst was acquired by the same approach as an example 2 below. In addition, the supported catalyst component -- 15g it was. Moreover, mordenite/alumina (weight ratio) = it was 2. Support 1cm² As for the amount of support of a hit, the mordenite of 9.5 mg/cm² and an alumina was 4.7 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0086] The class of zeolite supported example 6 was changed into commercial H mold mordenite (Si/aluminum=15), and the active metal kind supported to a zeolite was changed into silver. It is H mold mordenite first 0.2 mol/l Ag₂ (NO₃) It processed at 90 degrees C with the water solution for 2 hours. At this time, a liquid-solid ratio is 3 (volume ratio). It filtered after that, and one evening dried and Ag which is an active metal was beforehand supported with 120 degrees C. They are aluminum(NO₃)₃ 373.5g and Ag(NO₃)₂ 4g as a metallic-oxide raw material. It dissolved and the monolithic catalyst was acquired like the example 2 after that. In addition, the supported catalyst component -- 17g it was. Moreover, mordenite/alumina (weight ratio) = it was 2. Support 1cm² As for the amount of support of a hit, the mordenite of 10.7 mg/cm² and an alumina was 5.4 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0087] The class of zeolite supported example 7 was changed into commercial H mold mordenite (Si/aluminum=15), and the active metal kind supported to a zeolite was changed into nickel. It is H mold mordenite first 0.2 mol/l nickel₂ (NO₃) It processed at 90 degrees C with the water solution for 2 hours.

At this time, a liquid-solid ratio is 3 (volume ratio). It filtered after that, and one evening dried and nickel which is an active metal was beforehand supported with 120 degrees C. It is aluminum (NO₃)₃ as a metallic-oxide raw material. It was used. They are nickel mordenite 20g, aluminum(NO₃)₂ 73.5g, and nickel(NO₃)₂ 7g in 400 cc of water. It dissolved and the monolithic catalyst was acquired like the example 2 after that. in addition, the supported catalyst component -- 18g it was . Moreover, mordenite/alumina (weight ratio) = it was 2. Support 1cm² As for the amount of support of a hit, the mordenite of 11.4 mg/cm² and an alumina was 5.7 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0088] The class of zeolite supported example 8 was changed into commercial H mold mordenite (Si/aluminum=15), and the active metal kind supported to a zeolite was changed into copper. It is H mold mordenite first 0.2 mol/l Cu₂ (NO₃) It processed at 90 degrees C with the water solution for 2 hours. At this time, a liquid-solid ratio is 3 (volume ratio). It filtered after that, and one evening dried and Cu which is an active metal was beforehand supported with 120 degrees C. aluminum (NO₃)₃ was used as a metallic-oxide raw material. They are Cu mordenite 20g, aluminum(NO₃)₂ 73.5g, and Cu (NO₃)₂ 6g to water and 400 cc. It dissolved and the monolithic catalyst was acquired like the example 2 after that. in addition, the supported catalyst component -- 21g it was . Moreover, mordenite/alumina (weight ratio) = it was 2. Support 1cm² As for the amount of support of a hit, the mordenite of 13.3 mg/cm² and an alumina was 6.6 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0089] What supported Co was used for the zeolite by the same approach as example 9 example 1. It is aluminum (NO₃)₃ as a metallic-oxide raw material. It was used. They are Co mordenite 20g and aluminum(NO₃)₃ 73.5g in 400 cc of water. Although it dissolved, it differs in an example 1, and in this solution, it is Co (NO₃)₂. It did not add. The monolithic catalyst was acquired like the example 2 after that. in addition, the supported catalyst component -- 6g it was . Moreover, mordenite/alumina (weight ratio) = it was 2. Support 1cm² As for the amount of support of a hit, the mordenite of 3.8 mg/cm² and an alumina was 1.9 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0090] It carried out like the example 2 except having changed into gamma-alumina from the zeolite the solid-state catalyst supported example 10. Gamma-alumina is 0.1 mol/l beforehand. Co₂ (NO₃) It processed at the room temperature with the water solution for 30 minutes. At this time, a liquid-solid ratio is 3 (volume ratio). It filtered after that and one evening dried at 120 degrees C. This gamma-alumina was ground and it was used as powder. in addition, the supported catalyst component -- 15g it was . Moreover, support 1cm² The amount of support of a hit was 14.2 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0091] It carried out like the example 9 except having changed into gamma-alumina from the zeolite the solid-state catalyst supported example 11. Co support to gamma-alumina was performed by the same approach as an example 10. in addition, the supported catalyst component -- 16g it was . Moreover, support 1cm² The amount of support of a hit was 15.2 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0092] The solid-state catalyst supported example 12 was changed into niobium oxide from the zeolite. Niobium oxide is 0.1 mol/l beforehand. Co₂ (NO₃) It processed at 90 degrees C with the water solution for 2 hours. At this time, a liquid-solid ratio is 3 (volume ratio). It filtered after that and one evening dried at 120 degrees C. It is aluminum (NO₃)₃ as a metallic-oxide raw material. It was used. They are 20g of niobium oxide, aluminum(NO₃)₃ 73.5g, and Co(NO₃)₂ 1.5g in 400 cc of water. It dissolved and the monolithic catalyst was acquired like the example 2 after that. in addition, the supported catalyst component -- 9g it was . Moreover, niobium oxide/alumina (weight ratio) = it was 4. Support 1cm² As for the amount of support of a hit, the niobium oxide of 6.8 mg/cm² and an alumina was 1.7 mg/cm².

[0093] The solid-state catalyst supported example 13 was changed into niobium oxide from the zeolite. Niobium oxide is 0.3 mol/l beforehand. Co₂ (CH₃ COO) It processed at 90 degrees C with the water solution for 2 hours. At this time, a liquid-solid ratio is 3 (volume ratio). It filtered after that and one evening dried at 120 degrees C. It is aluminum (NO₃)₃ as a metallic-oxide raw material. It was used.

They are 20g of niobium oxide, aluminum(NO₃)₃ 73.5g, and Co(CH₃ COO)₂ 1.3g in 400 cc of water. It dissolved and the monolithic catalyst was acquired like the example 2 after that. in addition, the supported catalyst component -- 15g it was . Moreover, niobium oxide/alumina (weight ratio) = it was 4. Support 1cm² As for the amount of support of a hit, the niobium oxide of 11.4 mg/cm² and an alumina was 2.8 mg/cm².

[0094] The same Co mordenite as what was used in the example of comparison 1 example 1 was used, alumina sol (1 micrometer of mean diameters extent) was used as the binder, and the catalyst was prepared by the wash coat method. Slurry concentration is Co mordenite 20g so that it may become the same as an example 1. Alumina sol 10g It distributes in 400 cc of water, and is Co(NO₃)₂ 7.1g here. The wash coat was performed using the added slurry. The used honeycomb is the monolith support made from the cordierite of an example 1 and the same type. the supported catalyst component -- 3g it was . Support 1cm² The amount of support of a hit was 3.3 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0095] The wash coat was performed by slurry which becomes about 13 times as many slurry concentration as this to the example 1 of example of comparison 2 comparison. The same Co mordenite 60g as what was used in the example 1, and alumina sol 30g It distributes in 90 cc of water, and is Co (NO₃)₂ 21.3g here. The wash coat was performed by the added slurry. Co mordenite in this slurry, alumina sol, and Co(NO₃)₂ The weight ratio is the same as the example 1 of a comparison. However, a slurry did not distribute and the wash coat was not able to be performed.

[0096] It carried out similarly to the example 2 of a comparison except having set to 120 cc the amount of the water added example of comparison 3. The slurry concentration at this time is 10 times the example 1 of a comparison. the supported catalyst component -- 1g it was . The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0097] Co mold mordenite 150g used in the example of comparison 4 example 1, and silica gel (mean particle diameter of about 1 micrometer) 142g Alumina sol 8g It is aluminum (NO₃)₃ in order to distribute in 300 cc of water and to adjust pH to about 4. 10g It supported to the honeycomb by the wash coat method using the added slurry. The used honeycomb is the monolith support made from the silica of an example 2 and the same type. the supported catalyst component -- 10g it was . Support 1cm² The amount of support of a hit was 9.5 mg/cm². The acquired catalyst was used after processing under 2-hour nitrogen-gas-atmosphere mind at 500 degrees C.

[0098] They are 50g, 47g, and 3g, respectively about the same Co mordenite as what was used in the example 4 of example of comparison 5 comparison, silica gel, and alumina sol. It distributes in 50 cc of water, and is Co(NO₃)₂ 27.4g here. It supported to the honeycomb by the wash coat method using the added slurry. The used honeycomb is the monolith support made from the silica of an example 2 and the same type. the supported catalyst component -- 14g it was . Support 1cm² The amount of support of a hit was 13.3 mg/cm². However, a hole was not able to carry out lifting use of the blinding.

[0099] in addition, the particle size of the zeolite used in the above, gamma-alumina, and niobium oxide -- 1-1000 micrometers it was .

[0100] The following denitrification trials were performed about the monolithic catalyst acquired in example 14 example 1 and the examples 1 and 3 of a comparison.

[0101] The denitrification trial used the exhaust gas of a diesel power plant, space-velocity SV=20000/hr and a reducing agent used the propane, and the weight of NO_x in exhaust gas (NO conversion) threw them in 3 times, and they were performed. The presentation of the exhaust gas at this time is NO_x ; About 1100 ppm, O₂ ; About 8 vol(s)%, SO_x ; About 15 ppm, H₂ O; it is about 7 vol (s)%. Moreover, the temperature of exhaust gas is as being shown in Table 1, and asked for the rate of denitrification under such conditions. A result is shown in Table 1.

[0102]

[Table 1]

表 1

触媒	温度 (℃)	還元剤	脱硝率 (%)
実施例 1	550	プロパン	46
	500	プロパン	41
	450	プロパン	17
比較例 1 (ウォッシュコート)	550	プロパン	28
	500	プロパン	18
	450	プロパン	9
比較例 3 (スラリー濃度： 比較例 1 の 10 倍)	550	プロパン	22
	500	プロパン	11
	450	プロパン	4

[0103] The effectiveness of this invention is clearer than Table 1.

[0104] Compared with this invention, the amount of support decreases also considering slurry concentration as the same conditions by the wash coat method. Moreover, by the wash coat method, even if it is going to make [many] a support layer and makes slurry concentration high, the amount of support does not necessarily increase with a concentration rise. It becomes impossible moreover, for slurry preparation to become impossible if slurry concentration is made high, or for the hole of a monolithic catalyst to start and use loading by the wash coat method. Since this invention passes through a hydrolysis reaction, it is thought of because formation of a uniform support layer becomes easy compared with the wash coat method that the amount of support can be made [many] in this invention. Thus, as a result of forming a uniform support layer, it is thought that catalytic activity also improves.

[0105] In addition, when the denitrification trial was performed like the above using the monolithic catalyst of examples 2-13, the same good result as an example 1 was obtained. On the other hand, the monolithic catalyst of the usable example 4 of a comparison showed only about three example [of a comparison] low catalytic activity. Moreover, in the above, even if it changed the reducing agent to n-heptane besides gas oil and a certain fuel which was and carried out the claudication, or n-dodecane, the same inclination was shown.

[0106] The following adhesion tests were performed about the monolithic catalyst acquired in example 15 example 1 and the example 1 of a comparison. The trial wound the cellophane tape around the whole monolithic catalyst, and compared it in the amount of catalysts which exfoliated when a cellophane tape was removed. A result is shown in Table 2.

[0107]

[Table 2]

表 2

触 媒	剥離量 (g)
実施例 1	0.04
比較例 1	0.1

[0108] The effectiveness of this invention is clearer than Table 2.

[0109] In addition, when the adhesion test with the same said of the monolithic catalyst of examples 2-13 was performed, the result equivalent to an example 1 was shown. On the other hand, in the monolithic catalyst of the examples 3-5 of a comparison, it was equivalent to the example 1 of a comparison, and was what is inferior to adhesion in each.

[0110]

[Effect of the Invention] According to this invention, the catalyst which supported the catalyst component with far low slurry concentration uniformly and firmly to the carrier surface compared with the usual wash coat method can be offered by passing through a chemical reaction called uniform hydrolysis in water solutions, such as a metal salt. Moreover, it is possible to use the propane which is a fuel, and gas oil for a reducing agent.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.